

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003-516434

(43) Date of publication of application: 13.05.2003

(51)Int.Cl.

C08F 2/22

C08F 2/22

4J011

(21)Application number: 2001-543606

(71) Applicant: BASF COATINGS AG (DE)

(22) Date of filing: 08.11.2000

(72) Inventor: BENDIX, Maximilian Heideggerstrasse 37, 48165 Münster (DE)

BREMSER, Wolfgang Am Brook 10, 48165 Münster (DE)

CHRISTIE, David Nietzsche Strasse 11, 68165 Mannheim (DE)

**(54) Title:** AQUEOUS PRIMARY DISPERSIONS AND COATING MATTERS, A METHOD FOR PRODUCING SAME AND THE USE THEREOF

### **(57)Abstract:**

The invention relates to aqueous primary dispersions and coating matters containing dispersed and/or emulsified, solid and/or liquid polymer particles and/or dispersed solid core-shell particles having a particle diameter  $\leq 500$  nm. The inventive dispersions and coating matters can be produced by means of controlled radical micro or miniemulsion polymerisation of (A) at least one olefinically unsaturated monomer and (B) at least one olefinically unsaturated monomer of the general formula (I):  $R_1R_2C=CR_3R_4$ , wherein the radicals  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$ , independently from each other, stand for hydrogen atoms or substituted or unsubstituted alkyl-, cycloalkyl-, alkylcycloalkyl-, cycloalkylalkyl-, aryl, alkylaryl-, cycloalkylaryl-arylalkyl- or arylcycloalkyl radicals, whereby said last monomer is different from the monomer (A), with the proviso that at least two of the variables  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  stand for substituted or unsubstituted aryl-, arylalkyl- or arylcycloalkyl radicals, especially substituted or unsubstituted aryl radicals. The invention also relates to the use thereof.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-516434

(P2003-516434A)

(43) 公表日 平成15年5月13日 (2003.5.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 F 2/22

識別記号

F I

C 0 8 F 2/22

データベース\* (参考)

4 J 0 1 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2001-543606(P2001-543606)  
(86) (22) 出願日 平成12年11月8日 (2000.11.8)  
(85) 翻訳文提出日 平成14年6月11日 (2002.6.11)  
(86) 国際出願番号 P C T / E P 0 0 / 1 1 0 2 1  
(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 4 2 3 1 1  
(87) 国際公開日 平成13年6月14日 (2001.6.14)  
(31) 優先権主張番号 1 9 9 5 9 9 2 7 . 0  
(32) 優先日 平成11年12月11日 (1999.12.11)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 ビーエーエスエフ コーティングス アク  
チェンゲゼルシャフト  
B A S F C o a t i n g s A G  
ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズ  
ーリトシュトラッセ 1  
(72) 発明者 マキシミリアン ベンディクス  
ドイツ連邦共和国 ミュンスター ハイデ  
ッガーシュトラッセ 37  
(72) 発明者 ヴォルフガング プレムザー  
ドイツ連邦共和国 ミュンスター アム  
ブローク 10  
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性一次分散液および被覆材料、その製造方法およびその使用

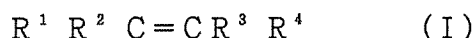
(57) 【要約】

A) オレフィン系不飽和モノマー少なくとも1種および  
B) オレフィン系不飽和モノマー (A) とは異なる、一  
般式 (I)  $R^1 R^2 C=CR^3 R^4$  (I) [式  
中、基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ相互に  
無関係に水素原子を表すか、または置換もしくは非置換  
のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアル  
キル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アル  
キルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリール  
アルキル基もしくはアリールシクロアルキル基を表す  
が、ただし、変項  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の少なく  
とも2つは置換もしくは非置換のアリール基、アリール  
アルキル基もしくはアリールシクロアルキル基、特に置  
換もしくは非置換のアリール基を表す] のオレフィン系  
不飽和モノマー少なくとも1種を、制御されたラジカル  
的なマイクロエマルジョン重合もしくはミニエマルショ  
ン重合することにより製造することができる、粒径50  
0 nm以下の、分散および/または乳化した、固体およ  
び/または液体のポリマー粒子および/または分散した  
固体のコア・シェル粒子を含有する水性一次分散液およ

び被覆材料ならびのその使用。

## 【特許請求の範囲】

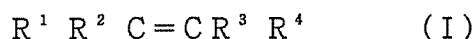
- 【請求項1】 A) オレフィン系不飽和モノマー少なくとも1種および  
B) オレフィン系不飽和モノマー (A) とは異なる、一般式 I



[式中、基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ相互に無関係に水素原子を表すか、または置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基もしくはアリールシクロアルキル基を表すが、ただし、変項  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の少なくとも2つは置換もしくは非置換のアリール基、アリールアルキル基もしくはアリールシクロアルキル基、特に置換もしくは非置換のアリール基を表す] のオレフィン系不飽和モノマー少なくとも1種

を、制御されたラジカル的なマイクロエマルジョン重合もしくはミニエマルジョン重合することにより製造することができる、粒径500nm以下の、分散および/または乳化した、固体および/または液体のポリマー粒子および/または分散した固体のコア・シェル粒子を含有する水性一次分散液および被覆材料。

- 【請求項2】 水性一次分散液および被覆材料の製造方法において、  
A) オレフィン系不飽和モノマー少なくとも1種および  
B) オレフィン系不飽和モノマー (A) とは異なる、一般式 I



[式中、基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ相互に無関係に水素原子を表すか、または置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基もしくはアリールシクロアルキル基を表すが、ただし、変項  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の少なくとも2つは置換もしくは非置換のアリール基、アリールアルキル基もしくはアリールシクロアルキル基、特に置換もしくは非置換のアリール基を表す] のオレフィン系不飽和モノマー少なくとも1種

を、制御されたラジカル的なマイクロエマルジョン重合もしくはミニエマルショ

ン重合することにより、粒径500nm以下の、分散および／または乳化した、固体および／または液体のポリマー粒子および／または分散した固体のコア・シェル粒子を含有する水性一次分散液および被覆材料を製造する方法。

【請求項3】 化合物(B)のアリール基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および／または $R^4$ がフェニル基またはナフチル基、特にフェニル基である、請求項1記載の水性一次分散液および被覆材料ならびに請求項2記載の方法。

【請求項4】 化合物(B)の基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および／または $R^4$ の置換基が、電子吸引性もしくは電子供与性の原子もしくは有機基、特にハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、部分的もしくは完全にハロゲン化したアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基およびアリールシクロアルキル基；アリールオキシ基、アルキルオキシ基およびシクロアルキルオキシ基；アリールチオ基、アルキルチオ基およびシクロアルキルチオ基および／または第一、第二および／または第三アミノ基である、請求項1または3記載の水性一次分散液および被覆材料ならびに請求項2または3記載の方法。

【請求項5】 モノマー(A)および(B)を、乳化剤および／または保護コロイドの存在下に共重合する、請求項1、3または4記載の水性一次分散液および被覆材料ならびに請求項2から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 モノマー(A)および(B)を、疎水性化合物少なくとも1種の存在下に共重合する、請求項1または3から5までのいずれか1項記載の水性一次分散液および被覆材料ならびに請求項2から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 疎水性化合物が水不溶性の低分子、オリゴマーもしくはポリマーの物質である、請求項6記載の水性一次分散液および被覆材料ならびに方法。

【請求項8】 疎水性化合物として、3～6個の炭素原子を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -モノオレフィン系不飽和カルボン酸と、アルキル基中に12～30個の炭素原子を有するアルコールとのエステル；ビニルアルコールおよび／またはアリルアル

コールと、12～30個の炭素原子をその分子中に有するアルカンモノカルボン酸、スルホン酸および／またはホスホン酸とのエステル；3～6個の炭素原子を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -モノオレフィン系不飽和カルボン酸と、アルキル基中に12～30個の炭素原子を有するアルキルアミンとのアミド；統計学的に平均して少なくとも1つの、特に末端のオレフィン系不飽和基をその分子中に有するオレフィン系不飽和化合物をベースとするマクロモノマー；統計学的に平均して少なくとも1つの、特に末端のオレフィン系不飽和基をその分子中に有するポリシロキサンマクロモノマー；オリゴマーおよび／またはポリマーの重合生成物、重縮合生成物および／または重付加生成物；水不溶性の分子量調整剤、特にメルカプタン；脂肪族、脂環式および／または芳香族の、ハロゲン化されたおよび／またはハロゲン化されていない炭化水素；アルキル基中に少なくとも12個の炭素原子を有するアルカノールおよび／またはアルキルアミン；オルガノシランおよび／またはオルガノシロキサン；植物油、動物油、半合成油および合成油；および／または疎水性染料を使用する、請求項7記載の水性一次分散液および被覆材料ならびに方法。

【請求項9】 疎水性化合物としてヘキサデカンを使用する、請求項8記載の水性一次分散液および被覆材料ならびに方法。

【請求項10】 モノマー（A）として、

- a 1) 実質的に酸基不含の（メタ）アクリル酸エステル；
- a 2) ヒドロキシル基を分子あたり少なくとも1つ有し、かつ実質的に酸基不含であるモノマー；
- a 3) 相応する酸アニオン基に変換可能である酸基を分子あたり少なくとも1つ有するモノマー；
- a 4) 分子中に5～18個の炭素原子を有する $\alpha$ -位で分岐したモノカルボン酸のビニルエステル；
- a 5) アクリル酸および／またはメタクリル酸と、分子あたり5～18個の炭素原子を有する $\alpha$ -位で分岐したモノカルボン酸のグリシジルエステルとの反応生成物；
- a 6) 環式および／または非環式オレフィン；

a 7) (メタ) アクリル酸アミド;

a 8) エポキシド基を有するモノマー;

a 9) ビニル芳香族の炭化水素;

a 10) ニトリル;

a 11) ビニル化合物; 特にビニル二ハロゲン化物および/またはビニリデン二ハロゲン化物、N-ビニルピロリドン、ビニルエーテルおよび/またはビニルエステル;

a 12) アリル化合物、特にアリルエーテルおよびアリルエステル;

a 13) 数平均分子量 $M_n$  1000~40000および分子あたり平均して0.5~2.5のエチレン系不飽和二重結合を有するポリシロキサンマクロモノマーおよび/または

a 14) ヒドロキシ官能性シランとエピクロロヒドリンとの反応および引き続き該反応生成物とメタクリル酸および/または(メタ)アクリル酸のヒドロシアルキルエステルとの反応により製造可能なアクリルオキシシランを含有するビニルモノマー

を使用するが、ただし、モノマー(a 3)を単独でモノマー(A)として使用しない、請求項1または3から9までのいずれか1項記載の水性一次分散液および被覆材料ならびに請求項2から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 制御されたラジカル的なマイクロエマルジョン重合もしくはミニエマルジョン重合を、水溶性および/または油溶性の、ラジカル形成開始剤により開始する、請求項1または3から10までのいずれか1項記載の水性一次分散液および被覆材料、ならびに請求項2から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 分散した粒子が、有機固体からなるコアと、モノマー(A)少なくとも1種およびモノマー(B)少なくとも1種とを共重合して含有しているポリマーからなるシェルとを有するコア・シェル粒子である、請求項1または3から11までのいずれか1項記載の水性一次分散液および被覆材料ならびに請求項2から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項13】 コア・シェル粒子のコアをラジカル的に、特に制御された

ラジカル的なマイクロエマルジョン重合もしくはミニエマルジョン重合により製造する、請求項1または3から12までのいずれか1項記載の水性一次分散液および被覆材料ならびに請求項2から13までのいずれか1項記載の方法。

【請求項14】 架橋剤少なくとも1種、付加的なバインダーおよび／または塗料用添加剤を含有する、請求項1または3から11までのいずれか1項記載の水性一次分散液および被覆材料。

【請求項15】 化学線により硬化可能な添加剤を含有する、請求項1または3から14までのいずれか1項記載の水性一次分散液および被覆材料。

【請求項16】 自動車の新車塗装および補修用塗装、コイル被覆、コンテナ被覆および電気工学部材の被覆を含む工業用塗装、および家具の塗装における、請求項1または3から15までのいずれか1項記載の水性一次分散液および被覆材料または請求項2から13までのいずれか1項記載の方法により製造される水性一次分散液および被覆材料の使用。

【請求項17】 請求項1または3から16までのいずれか1項記載の水性一次分散液および被覆材料または請求項2から13までのいずれか1項記載の方法により製造される水性一次分散液および被覆材料をベースとする、単層もしくは多層のクリアコーティング少なくとも1つおよび／または単層もしくは多層の着色および／または効果を与えるコーティング少なくとも1つを有する、下塗りした支持体または下塗りしていない支持体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、粒径500nm以下の分散および／または乳化した、固体および／または液体のポリマー粒子および／または分散した固体のコア・シェル粒子を含有する、新規の水性一次分散液および被覆材料に関する。さらに本発明は、制御されたラジカル的なマイクロエマルジョン重合および／またはミニエマルジョン重合により、新規の水性一次分散液および被覆材料を製造する新規の方法に関する。さらに本発明は、自動車の新車塗装および補修用塗装、コイル被覆、コンテナ被覆および電気工学部材の被覆を含む工業用塗装、および家具の塗装において、単層もしくは多層のクリアコーティングおよび単層もしくは多層の着色および／または効果を与えるコーティングを製造するための、新規の水性一次分散液および被覆材料の使用に関する。

## 【0002】

アクリレートコポリマーを製造するために適用されるラジカル重合はしばしばきわめて発熱性で、かつ制御が困難である。このことは反応の実施にとってモノマーの高い濃度および／または、モノマーの全量を水性媒体中に装入し、乳化させ、かつ引き続き重合させる、いわゆるバッチ式の方法を回避しなくてはならないことを意味する。定義された分子量、分子量分布およびその他の特性を適切に調整することはしばしば困難である。しかし、アクリレートコポリマーの特定の特性プロファイルを適切に調整することは被覆材料、特に水性被覆材料中のバインダーとしてのその使用にとって重要である。というのも、このことにより被覆材料の適用技術的な特性プロファイルに直接影響を与えることができるからである。

## 【0003】

従ってオレフィン系不飽和モノマーのラジカル共重合を適切に制御するための試みが欠けていたわけではない。

## 【0004】

たとえば国際特許出願WO98/01478号は、ラジカル開始剤および連鎖移動剤としてのチオカルボニルチオ化合物の存在下で共重合を実施する方法を記



載している。

【0005】

国際特許出願WO92/13903号は、炭素-硫黄の二重結合を有する基移動剤の存在下でのラジカル連鎖重合による低い分子量を有するコポリマーの製造方法を記載している。これらの化合物は連鎖移動剤として作用するのみではなく、成長調整剤としても働くので、低い分子量を有するコポリマーのみが得られる。

【0006】

国際特許出願WO96/15157号から、比較的狭い分子量分布を有するコポリマーの製造が明らかであり、この場合、ビニル末端基を有するマクロモノマーをラジカル開始剤の存在下に反応させている。

【0007】

さらに国際特許WO98/37104号から、C-C二重結合およびモノマーのラジカル付加に対してこれらの二重結合を活性化する基を有する連鎖移動剤の存在下でのラジカル重合による、定義された分子量を有するアクリレートコポリマーの製造が明らかである。

【0008】

この分野における重要な進歩にもかかわらず、未だになお、容易な方法で化学的に構造化されたポリマー、特にアクリレートコポリマーが得られ、かつその方法を用いてポリマーの特性プロファイルを、クリアコーティングおよび着色および/または効果を与える多層コーティングを製造するために役立つ被覆材料、特に水性被覆材料におけるその適用に関して、適切に調整することができる、制御されたラジカル重合のために、広い範囲で使用可能な方法が欠けている。

【0009】

マイクロエマルションおよびミニエマルションは、水、油相および1種以上の表面活性物質からなる分散液であり、これは粒径5～50nm（マイクロエマルション）または50～500nmを有する。この場合、マイクロエマルションは熱力学的に安定しており、これに対してミニエマルションは準安定性であると考えられている（Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, P. A. Lovell

およびMohamed S. El-Aasser編、John Wiley and Sons、Chichester, New York, Weinheim、1997年、第700頁以降；Mohamed S. El-Aasser、Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology, 30th Annual Short Course、第3巻、1999年6月7～11日、Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania、USAを参照のこと）。両種の分散液は工業技術において、たとえば洗剤、化粧品またはボディー・ケア製品中で広く適用されておる。しかし該分散液は、粒径が1000 nmを上回る通例のマクロエマルションの代わりに重合反応のためにも使用することもできる。

#### 【0010】

この場合、マイクロエマルションおよびミニエマルション中でのラジカル重合をいわゆるバッチ式の方法で実施することが望ましく、この場合、モノマーの全量を水性媒体中に装入し、乳化させ、かつ引き続き重合させる。このことにより、供給法から生じる問題を最初から回避することができる。これらの問題は特に比較的高い測定技術および制御技術的なコストならびに装置的なコストであり、かつ供給されるモノマーは、マクロエマルション重合の場合と同様に重合箇所へ到達せず、開始されたモノマー滴のためのモノマーレザバーとして働くことである。このことによりモノマーは持続的にその組成を変え、これによってモノマーを後から開始する場合に、得られるポリマー粒子の組成における不均一性につながる。

#### 【0011】

ラジカルミニエマルション重合による水性一次分散液の製造はたとえば国際特許出願WO98/02466号またはドイツ特許文献DE-A-19628143号およびDE-A-19628142号から公知である。これらの公知の方法の場合、モノマーを異なった低分子、オリゴマーもしくはポリマーの疎水性物質の存在下で共重合することができる。さらに疎水性の、水中でほとんど溶解しない有機助剤、たとえば可塑剤、得られる塗膜の粘着性の改善剤、塗膜形成助剤またはその他の、具体的には記載されない有機添加剤をミニエマルションのモノマー滴に組み込むことができる。コモノマーとしてのジフェニルエチレンの使用は、上記の特許文献から、被覆材料を製造するための公知の水性一次分散液の使用

と同様に明らかにされていない。確かに公知の方法は一定の範囲でラジカル重合および共重合の発熱の問題を解決しているが、しかしこのためにはより高い測定技術的および制御技術的なコストを必要とする。

【0012】

固体のコア・シェル粒子を含有し、かつ疎水性ポリマーの存在下でモノマーをミニエマルジョン重合することにより製造される水性一次分散液をベースとする水性の被覆材料は、特許文献EP-A-0401565号、WO97/49739号またはEP-A-0755946号から公知である。モノマーとしてのジフェニルエチレンの使用は、これらの特許文献から明らかにされていない。

【0013】

本発明の課題は、粒径500 nm以下の、分散および／または乳化した、固体および／または液体のポリマー粒子および／または分散した固体のコア・シェル粒子を含有し、従来技術の欠点をもはや有しておらず、容易な方法で制御しながら製造することができる新規の水性一次分散液および被覆材料を見出すことである。新規の水性一次分散液および被覆材料中に含有されているコポリマーは定義された分子量を有し、かつバッチ式の方法によっても製造することができ、その際、ラジカル重合の高い発熱量と結びついた問題、たとえば反応器が制御できなくなるほどの生成物の熱的な損傷は現れない。

【0014】

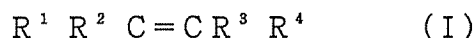
さらに本発明の課題は、従来技術の欠点をもはや有しておらず、バッチ式の方法で実施することができ、その際、前記の問題が現れず、得られるコポリマーの特性プロファイル、特に分子量および分子量分布に関する特性プロファイルを適切に調整することが可能な、ラジカルマイクロエマルジョン重合およびミニエマルジョン重合による、水性一次分散液および被覆材料を製造するための新規の方法を見出すことであった。

【0015】

これに応じて、粒径500 nm以下の、分散および／または乳化した、固体および／または液体のポリマー粒子および／または分散した固体のコア・シェル粒子を含有する新規の水性一次分散液および被覆材料が判明したが、これは

A) オレフィン系不飽和モノマー少なくとも1種および

B) オレフィン系不飽和モノマー (A) とは異なる、一般式 I



[式中、基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ相互に無関係に水素原子を表すか、または置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基もしくはアリールシクロアルキル基を表すが、ただし、変項  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の少なくとも2つは置換もしくは非置換のアリール基、アリールアルキル基もしくはアリールシクロアルキル基、特に置換もしくは非置換のアリール基を表す] のオレフィン系不飽和モノマー少なくとも1種

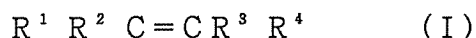
を、制御されたラジカルマイクロエマルジョン重合もしくはミニエマルジョン重合により製造することができ、これを以下では略して「本発明による一次分散液もしくは被覆材料」と呼ぶ。

#### 【0016】

さらに、

A) オレフィン系不飽和モノマー少なくとも1種および

B) オレフィン系不飽和モノマー (A) とは異なる、一般式 I



[式中、基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ相互に無関係に水素原子を表すか、または置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基もしくはアリールシクロアルキル基を表すが、ただし、変項  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の少なくとも2つは置換もしくは非置換のアリール基、アリールアルキル基もしくはアリールシクロアルキル基、特に置換もしくは非置換のアリール基を表す] のオレフィン系不飽和モノマー少なくとも1種

を、制御されたラジカルマイクロエマルジョン重合もしくはミニエマルジョン重合することにより、粒径500 nm以下の、分散および／または乳化した、固体

および／または液体のポリマー粒子および／または分散した固体のコア・シェル粒子を含有する水性一次分散液および被覆材料を製造するための新規の方法が判明し、これを以下では略して「本発明による方法」と呼ぶ。

【0017】

その他の本発明による対象は以下の記載から明らかになる。

【0018】

従来技術を考慮すると、本発明による一次分散液および本発明による被覆材料ならびに本発明による方法によって本発明の根底にある課題を解決することができたことは意想外であり、かつ当業者が予測できるものではなかった。特に意外であったことは、本発明による一次分散液中に含有されているコポリマーは、被覆材料中での使用にとって著しく好適となる特性を有していることである。さらに、本発明による一次分散液を直接、物理的に硬化する被覆材料として使用することができることが意外であった。特に意外であったことは、本発明による方法は本発明による一次分散液および被覆材料を特に容易な方法で適切に提供することができ、その際、前記の、従来技術から公知の問題は現れない。

【0019】

本発明の範囲で親水性という特性は、分子もしくは基の中に水相が侵入するか、もしくはその中に留まる、分子もしくは官能基の性質的な特性と理解する。これに依じて本発明の範囲では疎水性という特性は、水に対して排他的に挙動する、つまり水中に侵入しない、もしくは水相を離れる傾向を示す分子もしくは官能基の性質的な特性と理解する。補足的にRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Hydrophilie", "Hydrophobie", 第294および295頁を参照のこと。

【0020】

本発明によれば一次分散液および被覆材料は分散および／または乳化した、固体および／または液体のポリマー粒子および／または分散した固体のコア・シェル粒子を含有する。ポリマー粒子または分散したコア・シェル粒子の粒径の大きさは以下に記載される本発明による方法から直接得られる。この場合、平均粒径は500nm以下である。有利には該粒径は10～500nm、好ましくは50

～400nmおよび殊に有利には100～350nmである。本発明による一次分散液および被覆材料はたとえば15質量%を上回る、有利には20質量%を上回る有利に高い固体含有率を有している。本発明による一次分散液および被覆材料は、高い固体含有率の場合でも粘度が低い。従って該当する本発明による一次分散液が適用にとって粘度が高すぎることはない限り、50質量%を上回る固体含有率を達成することもできる。

#### 【0021】

本発明により使用すべきコア・シェル粒子は、有機固体および以下に記載する本発明により使用すべきモノマー（A）および（B）のグラフト共重合から得られる。

#### 【0022】

有利には有機固体は疎水性のポリマーであり、これはたとえば特許文献EP-A-0401565号、第3頁、第5行目ないし第4頁、第50行目、WO97/49739号、第4頁、第19行目～第5頁、第3行目またはEP-A-0755946号、第3頁、第26行目～第5頁、第38行目に記載されている。これらの疎水性ポリマーもまた本発明による方法により製造することができる。

#### 【0023】

本発明による一次分散液および被覆材料は、二頂の粒径分布を有していてもよく、その際、モノマー（A）および（B）から得られるコポリマーの0.1～80質量%、特に1.0～50質量%が、分析用超遠心分離機により測定して、20～500nm、特に50～300nmの粒径を有し、かつコポリマーの20～99.9質量%、特に50～99質量%が、200～1500nm、特に300～900nmの粒径を有しており、その際、該粒径は少なくとも50nm、特に少なくとも100nm、殊に有利には少なくとも200nmの差がある。測定法に関して補足的にドイツ特許出願DE-A-19628142号の第6頁、第5～9行目を参照されたい。

#### 【0024】

本発明による一次分散液または被覆材料のため、もしくは本発明による方法のための本発明にとって重要な第一の出発化合物は、少なくとも1種のオレフィン

系不飽和モノマー (A) である。

【0025】

適切なモノマー (A) の例は次のものである：

a 1) 実質的に酸基不含の (メタ) アクリル酸エステル、たとえばアルキル基中に20個までの炭素原子を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルもしくは一シクロアルキルエステル、特にメチルー、エチルー、プロピルー、*n*-ブチルー、*s*-ブチルー、*t*-ブチルー、ヘキシルー、エチルヘキシルー、ステアリルーおよびラウリルアクリレートもしくは一メタクリレート；環式脂肪族の (メタ) アクリル酸エステル、特にシクロヘキシルー、イソボルニルー、ジシクロペンタジエニルー、オクタヒドロ-4, 7-メタノー-1H-インデン-メタノールもしくは $t$ -ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート； (メタ) アクリル酸オキサアルキルエステルもしくは一オキサシクロアルキルエステル、たとえば有利に550の分子量 $M_n$ を有するエチルトリグリコール (メタ) アクリレートおよびメトキシオリゴグリコール (メタ) アクリレートまたはその他のエトキシル化および／またはプロポキシル化されたヒドロキシル基不含の (メタ) アクリル酸誘導体。これらは副次的な量で高官能性の (メタ) アクリル酸アルキルエステルもしくは一シクロアルキルエステル、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、オクタヒドロ-4, 7-メタノー-1H-インデン-ジメタノールもしくはシクロヘキサン-1, 2-, -1, 3-もしくは-1, 4-ジオール-ジ (メタ) アクリレート；トリメチロールプロパン-ジ-もしくはトリ (メタ) アクリレート；またはペンタエリトリット-ジ-、-トリ-もしくは-テトラ (メタ) アクリレートを含有していてもよい。この場合、本発明の範囲で副次的な量の高官能性のモノマーとは、コポリマー (A) の架橋もしくはゲル化につながるものではない量と理解すべきである。

【0026】

a 2) 分子あたり、ヒドロキシル基、チオ基、アミノ基、アルコキシメチルアミノ基、カルバメート基、アロファネート基もしくはイミノ基を少なくとも1つ

有し、かつ実質的に酸基不含であるモノマー、たとえばアクリル酸、メタクリル酸もしくは酸によりエステル化されているアルキレングリコールから誘導されるか、または $\alpha$ ,  $\beta$ -オレフィン系不飽和カルボン酸とアルキレンオキシドとの反応により得られるその他の $\alpha$ ,  $\beta$ -オレフィン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、特にヒドロキシアルキル基が20個までの炭素原子を有するアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸もしくはイタコン酸のヒドロキシアルキルエステル、たとえば2-ヒドロキシエチルー、2-ヒドロキシプロピルー、3-ヒドロキシプロピルー、3-ヒドロキシブチルー、4-ヒドロキシブチルアクリレート、-メタクリレート、-エタクリレート、-クロトネート、-マレエート、-フマレートもしくは-イタコネート；またはヒドロキシシクロアルキルエステル、たとえば1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサノー、オクタヒドロ-4,7-メタノー-1H-インデンジメタノールもしくはメチルプロパンジオールモノアクリレート、-モノメタクリレート、-モノエタクリレート、-モノクロトネート、-モノマレエート、-モノフマレートもしくは-モノイタコネート；または環式エステルからの反応生成物、たとえば $\epsilon$ -カプロラクトンおよびこれらのヒドロキシアルキルエステルもしくは-シクロアルキルエステル；またはオレフィン系不飽和アルコール、たとえばアリルアルコールもしくはポリオール、たとえばトリメチロールプロパンモノーもしくはジアリルエーテルまたはペンタエリトリットモノー、-ジ-もしくは-トリアリルエーテル（これらの高官能性モノマー（a2）に関しては、高官能性モノマー（a1）に関して言及したことが該当する）；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、アリルアミンもしくはN-メチルイミノエチルアクリレートもしくはN,N-ジ（メトキシメチル）アミノエチルアクリレートおよび-メタクリレートもしくはN,N-ジ（ブトキシメチル）アミノプロピルアクリレートおよび-メタクリレートである。

#### 【0027】

a3) 相応する酸アニオン基に変換することができる酸基を分子あたり少なくとも1つ有するモノマー、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、



クロトン酸、マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸；オレフィン系不飽和スルホン酸もしくはホスホン酸またはこれらの部分エステル；またはマレイン酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステルまたはフタル酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル。本発明の範囲ではモノマー（a3）を単独のモノマー（A）として使用するのではなく、常にその他のモノマー（A）と組み合わせて使用し、かつこれはモノマー（a3）がミニエマルションの滴の外部で重合しないような、わずかな量で使用する。

#### 【0028】

a4) 分子中に5～18個の炭素原子を有し、 $\alpha$ -位で分岐したモノカルボン酸のビニルエステル。分岐したモノカルボン酸は、液状の強酸性触媒の存在下でのギ酸もしくは一酸化炭素および水とオレフィンとの反応により得ることができる。オレフィンはパラフィン系炭化水素の分解生成物、たとえば鉱油留分であってもよく、かつ分枝鎖状でも直鎖状でもよい非環式および／または脂環式のオレフィンを含有していてもよい。このようなオレフィンとギ酸もしくは一酸化炭素および水との反応の際に、カルボキシル基が主として第四級炭素原子に位置するカルボン酸からなる混合物が生じる。その他のオレフィン系出発物質はたとえばプロピレントリマー、プロピレンテトラマーおよびジイソブチレンである。あるいはまたビニルエステル（a4）は、酸とアセチレンとを反応させることにより自体公知の方法により酸から製造することもできる。特に有利には、良好な入手性に基づいて、 $\alpha$ -炭素原子において分岐している9～11個の炭素原子を有する飽和脂肪族のモノカルボン酸、特にバーサチック（Versatic）<sup>(R)</sup> 酸のビニルエステルを使用する。

#### 【0029】

a5) アクリル酸および／またはメタクリル酸と、分子あたり5～18個の炭素原子を有する $\alpha$ -位で分岐したモノカルボン酸、特にバーサチック酸のグリシジルエステルとの反応生成物、または該反応生成物の代わりに当量のアクリル酸および／またはメタクリル酸、これらを次いで重合反応の間もしくはその後で分子あたり5～18個の炭素原子を有する $\alpha$ -位で分岐したモノカルボン酸、特に

パーサチック酸のグリシジルエステルと反応させる。

【0030】

a 6) 環式および／または非環式のオレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、ブト-1-エン、ペント-1-エン、ヘキス-1-エン、シクロヘキセン、シクロペンテン、ノルボルネン、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンおよび／またはジシクロペンタジエン。

【0031】

a 7) (メタ) アクリル酸アミド、たとえば(メタ) アクリル酸アミド、N-メチルー、N, N-ジメチルー、N-エチルー、N, N-ジエチルー、N-プロピルー、N, N-ジプロピルー、N-ブチルー、N, N-ジブチルー、N-シクロヘキシルー、N, N-シクロヘキシルーメチルーおよび／またはN-メチロールー、N, N-ジメチロールー、N-メトキシメチルー、N, N-ジ(メトキシメチル)ー、N-エトキシメチルーおよび／またはN, N-ジ(エトキシエチル)ー(メタ) アクリル酸アミド；

a 8) エポキシド基を有するモノマー、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸および／またはイタコン酸のグリシジルエステル。

【0032】

a 9) ビニル芳香族炭化水素、たとえばスチレン、 $\alpha$ -アルキルスチレン、特に $\alpha$ -メチルスチレンおよび／またはビニルトルエン；ビニル安息香酸(全ての異性体)、N, N-ジエチルアミノスチレン(全ての異性体)、 $\alpha$ -メチルビニル安息香酸(全ての異性体)、N, N-ジエチルアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン(全ての異性体)および／またはp-ビニルベンゼンスルホン酸。

【0033】

a 10) ニトリル、たとえばアクリルニトリルおよび／またはメタクリルニトリル。

【0034】

a 11) ビニル化合物、特にビニルーおよび／またはビニリデン二ハロゲン化物、たとえば塩化ビニル、フッ化ビニル、二塩化ビニリデンもしくは二フッ化ビ

ニリデン；N-ビニルアミド、たとえばビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルカプロラクタム、1-ビニルイミダゾールもしくはN-ビニルピロリドン；ビニルエーテル、たとえばエチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルおよび／またはビニルシクロヘキシルエーテル；および／またはビニルエステル、たとえばビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルピバレートおよび／または2-メチル-2-エチルヘプタン酸のビニルエステル。

#### 【0035】

a 1 2) アリル化合物、特にアリルエーテルおよびエステル、たとえばアリルメチル-、-エチル-、-プロピル-もしくは-ブチルエーテルまたはアリルアセテート、-プロピオネートもしくは-ブチレート。

#### 【0036】

a 1 3) 数平均分子量 $M_n$  1000～4000および分子あたり平均して0.5～2.5のエチレン系不飽和二重結合を有するポリシロキサンマクロモノマー；特に数平均分子量 $M_n$  2000～20000、特に有利には2500～10000および殊に3000～7000および分子あたり平均して0.5～2.5、有利には0.5～1.5のエチレン系不飽和二重結合を有するポリシロキサンマクロモノマー、これらはたとえばDE-A-3807571号、第5～7頁、DE-A-3706095号、第3～7欄、EP-B-0358153号、第3～6頁、US-A-4,754,014号、第5～9欄、DE-A-4421823号または国際特許出願WO92/22615号、第12頁、第18行目ないし第18頁、第10行目に記載されている。

#### 【0037】

および／または

a 1 4) ヒドロキシ官能性のシランとエピクロロヒドリンとの反応および引き続き該反応生成物と(メタ)アクリル酸および／または(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキル-および／または-シクロアルキルエステル(モノマーa 2)を参照のこと)との反応により製造することができるアクリルオキシシランを含

有するビニルモノマー。

【0038】

適切なモノマー（A）の別の例は、ドイツ特許出願DE-A-1962814 2号、第2頁、第50行～第3頁、第7行目から明らかである。

【0039】

前記のモノマー（a1）～（a14）のそれぞれは、モノマー（a3）を除いて自体単独でモノマー（B）と重合することができる。しかし本発明によれば、少なくとも2種類のモノマー（A）を使用することが有利である。というのは、このことにより得られるコポリマーの特性プロファイルが特に有利な方法で広い範囲で変化し、かつ本発明による一次分散液もしくは本発明による被覆材料のそれぞれの使用目的に殊に適切に適合させることができるからである。

【0040】

有利には架橋剤の相補的な反応性官能基と架橋反応を開始することができる反応性の官能基を有するモノマー（A）を少なくとも1種使用することもできる。本発明により使用すべき相補的な反応性官能基の適切な例は以下の概要にまとめられている。この概要中で、変項Rは非環式もしくは環式脂肪族基、芳香族基および／または芳香族-脂肪族（芳香脂肪族）基を表し、変項R' およびR'' は同一もしくは異なった脂肪族基を表すか、または相互に結合して脂肪族もしくはヘテロ脂肪族環を形成している。

【0041】

【表1】

概要： 相補的な官能基の例

モノマー (A)	および または および	架橋剤 (C)
架橋剤 (C)		モノマー (A)
-SH		-C(O)-OH
-NH <sub>2</sub>		-C(O)-O-C(O)-
-OH		-NCO
-O-(CO)-NH-(CO)-NH <sub>2</sub>		-NH-C(O)-OR
-O-(CO)-NH <sub>2</sub>		-CH <sub>2</sub> -OH
>NH		-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) <sub>2</sub>
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)
		-NH-C(O)-NR'R''
		= Si(OR) <sub>2</sub>
		O -CH-CH <sub>2</sub>
-C(O)-OH		O -CH-CH <sub>2</sub>

#### 【0042】

この種の適切なモノマー (A) の例は、前記のモノマー (a 2)、(a 3)、(a 7) および (a 8) である。

#### 【0043】

それぞれの相補的な基の選択は、一方では本発明による一次分散液または被覆

材料を貯蔵する際に、不所望の反応が開始しない、および／または場合により化学線による硬化が妨げられたり、阻害されたりすることがないように選択し、かつ他方では架橋を行うべき温度範囲に合わせて行う。

#### 【0044】

この場合、特に熱に敏感な支持体、たとえばプラスチックを考慮して、100℃、特に80℃を越えない温度範囲を選択することが本発明によれば有利である。この範囲の条件を考慮するとヒドロキシル基およびイソシアネート基またはカルボキシル基およびエポキシ基が相補的な官能基として有利であることが判明し、従って2成分系または多成分系として存在する本発明による被覆材料中で本発明により有利に適用される。これは公知の通り、特にバインダーと架橋剤とが相互に別々に少なくとも2つの成分中に存在し、これらは適用の直前に混合される被覆材料であると理解される。モノマー(A)および(B)により形成されるコポリマー中の官能基としてヒドロキシル基を使用し、かつ架橋剤中の官能基としてイソシアネート基を使用する場合に特に有利な結果が得られる。

#### 【0045】

これに対してバインダーおよび架橋剤が併存している一成分系の場合には通例であるが、架橋温度は100℃～180℃を適用することができる場合には有利には一方ではチオ基、ヒドロキシル基、アルコキシメチルアミノ基およびアルコキシメチルアミド基、イミノ基、カルバメート基、アロファネート基および／またはカルボキシ基、しかし特にアミノ基、アルコキシメチルアミノ基もしくはヒドロキシル基、特にヒドロキシル基を有するモノマー(A)を適用し、かつ他方では無水物基、カルボキシ基、エポキシ基、ブロックトイソシアネート基、ウレタン基、メチロール基、メチロールエーテル基、シロキサン基、アミノ基、ヒドロキシ基および／または $\beta$ -ヒドロキシアシルアミド基、しかし特にブロックトイソシアネート基、ウレタン基もしくはメチロールエーテル基を有する架橋剤を適用する。

#### 【0046】

さらにアルコキシメチルアミノ基およびアルコキシメチルアミド基を有するモノマー(A)が自己架橋性コポリマーまたは本発明による一次分散液および被覆

材料の製造のために考慮される。公知の通り、「自己架橋性」という概念は、それ自体で架橋反応を開始するバインダーを表す（この概念に関してはたとえばRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Bindemittel", 第73～74頁を参照のこと）。この点に関しては補足的にRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Haertung", 第274～276頁、特に275頁を参照されたい。

【0047】

有利にはモノマー（A）は、その特性プロファイルが第一に前記の（メタ）アクリレートにより決定される（メタ）アクリレートコポリマーが得られるように選択する。次いでコモノマー（A）として有利にビニル芳香族炭化水素（a9）、特にスチレンを使用する。

【0048】

さらにモノマー（A）は、その特性プロファイルが第一に前記のビニル芳香族（a9）、特にスチレンによって決定されるコポリマーが得られるように選択する。

【0049】

本発明による一次分散液および被覆材料を製造するため、および本発明による方法のための第二の本発明にとって重要な出発生成物は、前記のモノマー（A）とは異なるオレフィン系不飽和モノマー（B）少なくとも1種である。

【0050】

本発明により使用すべきオレフィン系不飽和モノマー（B）は、一般式Iを有する。

【0051】

一般式I中で、基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ相互に無関係に水素原子を表すか、または置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基またはアリールシクロアルキル基を表すが、ただし、変項 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ の少なくとも

も2つは置換もしくは非置換のアリール基、アリールアルキル基またはアリールシクロアルキル基、特に置換もしくは非置換のアリール基を表す。

【0052】

適切なアルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、アミル、ヘキシルまたは2-エチルヘキシルである。

【0053】

適切なシクロアルキル基の例は、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルである。

【0054】

適切なアルキルシクロアルキル基の例は、メチレンシクロヘキサン、エチレンシクロヘキサンまたはプロパン-1, 3-ジイル-シクロヘキサンである。

【0055】

適切なシクロアルキルアルキル基の例は、2-, 3-または4-メチルー、-エチルー、プロピルーもしくは-ブチルシクロヘキス-1-イルである。

【0056】

適切なアリール基の例は、フェニル、ナフチルまたはビフェニル、有利にはフェニルおよびナフチル、および特にフェニルである。

【0057】

適切なアルキルアリール基の例は、ベンジルまたはエチレン-もしくはプロパン-1, 3-ジイル-ベンゼンである。

【0058】

適切なシクロアルキルアリール基の例は、2-, 3-もしくは4-フェニルシクロヘキス-1-イルである。

【0059】

適切なアリールアルキル基の例は、2-, 3-もしくは4-メチルー、-エチルー、-プロピルーもしくは-ブチルフェン-1-イルである。

【0060】

適切なアリールシクロアルキル基の例は、2-, 3-もしくは4-シクロヘキ



シルフェン-1-イルである。

【0061】

前記の基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、置換されていてもよい。このために電子吸引力もしくは電子供与性の原子もしくは有機基を使用することができる。

【0062】

適切な置換基の例は、ハロゲン原子、特に塩素およびフッ素、ニトリル基、ニトロ基、部分的もしくは完全にハロゲン化された、特に塩素化および／またはフッ素化されたアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基およびアリールシクロアルキル基であり、前記で例示したもの、特に $\alpha$ -ブチルを含む；アリールオキシ基、アルキルオキシ基およびシクロアルキルオキシ基、特にフェノキシ、ナフトキシ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブチルオキシまたはシクロヘキシルオキシ；アリールチオ基、アルキルチオ基およびシクロアルキルチオ基、特にフェニルチオ、ナフチルチオ、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオまたはシクロヘキシルチオ；ヒドロキシル基；および／または第一、第二および／または第三アミノ基、特にアミノ、 $N$ -メチルアミノ、 $N$ -エチルアミノ、 $N$ -プロピルアミノ、 $N$ -フェニルアミノ、 $N$ -シクロヘキシルアミノ、 $N$ ， $N$ -ジメチルアミノ、 $N$ ， $N$ -ジエチルアミノ、 $N$ ， $N$ -ジプロピルアミノ、 $N$ ， $N$ -ジフェニルアミノ、 $N$ ， $N$ -ジシクロヘキシルアミノ、 $N$ -シクロヘキシル- $N$ -メチルアミノまたは $N$ -エチル- $N$ -メチルアミノである。

【0063】

本発明により特に有利に使用されるモノマー(B)の例は、ジフェニルエチレン、ジナフタリンエチレン、シス-もしくはトランス-スチルベン、ビニリデン-ビス(4- $N$ ， $N$ -ジメチルアミノベンゼン)、ビニリデン-ビス(4-アミノベンゼン)またはビニリデン-ビス(4-ニトロベンゼン)である。

【0064】

本発明によれば、モノマー(B)は、単独で、または少なくとも2種類のモノマー(B)の混合物として使用することができる。

## 【0065】

有利にはモノマー混合物（A）および（B）におけるモノマー（B）の割合は、その都度混合物に対して、0.01～8.0質量%、有利には0.1～7.0質量%、特に有利には0.15～6.0質量%、殊に有利には0.2～5.0質量%およびとりわけ0.25～4.0質量%である。

## 【0066】

得られるコポリマー、特に（メタ）アクリレートコポリマーおよびスチレンコポリマーの反応実施および特性に関して、ジフェニルエチレンが特に有利であり、従って特に有利に使用される。

## 【0067】

本発明により使用すべきモノマー（A）および（B）を、少なくとも1種の水溶性および／または油溶性の、ラジカル形成性の開始剤の存在下に相互に反応させてコポリマーが得られる。使用することができる開始剤の例として次のものが挙げられる：ジアルキルペルオキシド、たとえばジ-*t*-ブチルペルオキシドまたはジクミルペルオキシド；ヒドロペルオキシド、たとえばクメンヒドロペルオキシドまたは*t*-ブチルヒドロペルオキシド；ペルエステル、たとえば*t*-ブチルペルベンゾエート、*t*-ブチルペルピバレート、*t*-ブチルペル-3,5,5-トリメチル-ヘキサノエートまたは*t*-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート；ペルオキシジカーボネート；カリウム、ナトリウムもしくはアンモニウムのペルオキシジスルフェート；アゾ開始剤、たとえばアゾジニトリル、たとえばアゾビスイソブチロニトリル；C-C-分割開始剤、たとえばベンゾピナコールシリルエーテル；または非酸化性の開始剤と過酸化水素との組合せ。適切な開始剤の別の例はドイツ特許出願DE-A-19628142号、第3頁、第49行～第4頁、第6行に記載されている。これらの開始剤の組合せを使用してもよい。

## 【0068】

有利には比較的大量のラジカル開始剤を添加し、その際、反応混合物における開始剤の割合は、その都度モノマー（a）および開始剤の全量に対して、特に有利には0.2～20質量%、殊に有利には0.5～15質量%およびとりわけ1.0～10質量%である。

## 【0069】

有利には開始剤対モノマー（B）の質量比は5：1～1：20である。

## 【0070】

さらに本発明により使用すべきモノマー（A）および（B）を乳化剤および／または保護コロイドの存在下で共重合する。適切な乳化剤および／または保護コロイドの例ならびに有利な適用量は、ドイツ特許出願DE-A-19628142号、第3頁、第8～48行目から明らかである。

## 【0071】

有利には本発明により使用すべきモノマー（A）および（B）を共重合する際にさらに疎水性化合物を添加する。疎水性化合物は当業者からは補助安定剤（Costabilisatoren）ともよばれている。

## 【0072】

疎水性化合物は、水不溶性の低分子、オリゴマーもしくはポリマー物質である。適切な疎水性化合物の例は、3～6個の炭素原子を有する $\alpha$ ， $\beta$ -モノオレフィン系不飽和カルボン酸と、アルキル基中に12～30個の炭素原子を有するアルコールとのエステル；ビニルアルコールおよび／またはアリルアルコールと、分子中に12～30個の炭素原子を有するアルカンモノカルボン酸-、スルホン-および／またはホスホン酸とのエステル；3～6個の炭素原子を有する $\alpha$ ， $\beta$ -モノオレフィン系の不飽和カルボン酸と、アルキル基中に12～30個の炭素原子を有するアルキルアミンとのアミド；オレフィン系不飽和化合物をベースとし、統計学的に平均して少なくとも1つの、特に末端のオレフィン系不飽和基を分子中に有するマクロモノマー；統計学的に平均して少なくとも1つの、特に末端のオレフィン系不飽和基を分子中に有するポリシロキサンマクロモノマー；オリゴマーおよび／またはポリマーの重合生成物、重縮合生成物および／または重付加生成物；水不溶性の分子量調整剤、特にメルカプタン；脂肪族、脂環式および／または芳香族のハロゲン化された、および／またはハロゲン化されていない炭化水素；アルキル基中に少なくとも12個の炭素原子を有するアルカノールおよび／またはアルキルアミン；オルガノシランおよび／またはオルガノシロキサン；植物油、動物油、半合成油および／または合成油；疎水性の着色剤である。

適切な疎水性化合物もしくは補助安定剤の別の例ならびにこれらを有利に適用する量は、ドイツ特許出願DE-A-19628142号、第4頁、第37～59行目から公知である。これらの中からヘキサデカンが特に有利であり、従って本発明によれば特に有利に使用される。

#### 【0073】

分子量分布に関してモノマー（A）および（B）から形成されるコポリマーは何の制限も受けない。しかし有利には分子量分布 $M_w/M_n$ はゲル透過クロマトグラフィーにより標準液としてポリスチレンを使用して1.2以下、特に有利には1.0以下および殊に7以下が得られるように共重合を実施する。成分（A）の分子量は、モノマー（A）対モノマー（B）対ラジカル開始剤の比率の選択により広い範囲で制御することができる。この場合、特にモノマー（B）の含有率が分子量を決定し、しかもモノマー（B）の割合が高いほど、得られる分子量が小さくなる。

#### 【0074】

共重合法のための反応器として通例かつ公知の攪拌反応器、攪拌反応器カスケード、管型反応器、ループ型反応器またはテイラー型反応器が考えられ、これらはたとえば特許文献DE-B-1071241号またはEP-A-0498583号またはChemical Engineering Science、第50巻、第9号、1995年、第1409～1416頁のK. Kataokaによる論文に記載されている。有利にはラジカル共重合を攪拌反応器もしくはテイラー型反応器中で実施し、その際、テイラー型反応器は、反応媒体の動粘度が共重合に基づいて著しく変化する、特に上昇する場合でさえも、反応器の長さ全体にわたってテイラー流の条件が満足されているように構成する。

#### 【0075】

本発明によれば水性媒体中で共重合を実施する。

#### 【0076】

水性媒体は実質的に水を含有する。この場合、水性媒体は、乳化剤および／または保護コロイドおよび／または疎水性の化合物以外に、共重合に否定的な影響を与えたり、阻止することがない限り、通例かつ公知の塗料用添加剤および／ま

たはその他の溶解した固体、液体もしくは気体状の有機および／または無機の低分子および／または高分子の物質を含有していてもよい。本発明の範囲では「副次的な量」という概念は、水性媒体の水性をうち消すことのない量と理解すべきである。

【0077】

しかしまた水性媒体は純粋な水であってもよい。

【0078】

共重合は有利には室温を上回る温度で実施し、その際、有利には30～95℃、殊に有利には50～90℃の温度範囲を選択する。

【0079】

特に易揮発性のモノマー（A）および／または（B）を使用する際に、共重合を加圧下で、特に1.5～3000バールで、特に有利には5～1500バールで、および殊には10～1000バールで実施することができる。この場合、個別のケースで95℃より高い温度を適用することもできる。

【0080】

この場合、本発明による方法はバッチ式でも実施できることが本発明による方法の特別な利点であることが判明した。その他に、ドイツ特許出願DE-A-19628142号、第4頁、第6～36行目に記載の運転方法を適用することもできる。

【0081】

本発明によれば、共重合をマイクロエマルションまたはミニエマルション中で、特にミニエマルション中で実施する。この場合、乳化されたモノマー滴の平均粒径は500nm以下である。該粒径は有利には10～500nm、好ましくは50～400nmおよび特に有利には100～350nmである。粒径はいわゆる数平均(z-mittleren)粒径であり、これは動的な準弾性光散乱法の原理による光子相関分光分析を用いて測定される。このためにたとえばCoulter Scientific Instruments社のCoulter N4 Plus Particle AnalyzerまたはPCS Malvern Zetasizer 1000を利用することができる。通常、乳化されたモノマー滴を0.01質量%含有する水性エマルションで測定を実施する。水性エマルションはさらに水

相中に相応するモノマーを（飽和まで）溶解した形で含有しており、従って乳化したモノマー滴は溶解しない。

#### 【0082】

本発明による方法は、前記の二頂の粒径分布が得られるように実施することができる。二頂の粒径分布を得るための方法は、ここで話題になっている技術分野で通例かつ公知である。有利にはドイツ特許出願DE-A-19628142号、第5頁、第31行～49行に記載のシード法(Saat-Verfahren)を適用する。

#### 【0083】

本発明による方法の範囲におけるミニエマルションの製造は、方法論的な特殊性を有しておらず、通例かつ公知の分散法または乳化法により高い剪断帯域で行う。適切な方法の例は特許文献DE-A-19628142号、第5頁、第1～30行目、DE-A-19628143号、第7頁、第30～58行目またはEP-A-0401565号、第27～51行目に記載されている。

#### 【0084】

本発明による一次分散液の実質的な利点は、該分散液をそのまま自己架橋性または外部架橋性の、熱的に、または熱と化学線により硬化可能な本発明による被覆材料として、有利にはサーフェイサー、ソリッドカラーコート、水性ベースコートおよびクリアコートとして、特にクリアコートとして使用することができることである。この場合、本発明による被覆材料は一成分系であってもよいし、二成分系であってもよい。この使用目的のために本発明による一次分散液に、その製造前、製造中および／または製造後に、通例かつ公知の架橋剤、付加的なバインダーおよび／または塗料用添加剤少なくとも1種を有効量で添加することができる。この場合、本発明による一次分散液を製造する前もしくは製造中に、ミニエマルション重合を妨げたり、完全に阻止することのない添加剤のみを添加する。当業者は自身の一般的な専門知識に基づいてこのような添加剤を同定することができる。有利には前記の添加剤を本発明による一次分散液の製造後に添加する。

#### 【0085】

適切な架橋剤の例は無水物基を有する化合物または樹脂、エポキシド基を有す

る化合物または樹脂、トリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジン、カーボネート基を有する化合物または樹脂、ブロックされた、および／またはブロックされていないポリイソシアネート、 $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミドならびにエステル交換可能な基を平均して少なくとも2つ有する化合物、たとえばマロン酸ジエステルとポリイソシアネートとの反応生成物またはマロン酸の多価アルコールとモノイソシアネートとのエステルおよび部分エステルであり、たとえばこれらはEP-A-0596460号に記載されている。

#### 【0086】

適切な付加的なバインダーはオリゴマーもしくはポリマーの、熱硬化性の直鎖状および／または分枝鎖状および／またはブロック状、くし形および／またはランダムに構成されたポリ（メタ）アクリレートまたはアクリレートコポリマー、特に特許文献DE-A-19736535号に記載のもの、ポリエステル、特に特許文献DE-A-4009858号またはDE-A-4437535号に記載のもの、アルキド、アクリル化ポリエステル、ポリラクトン、ポリカーボネート、ポリエーテル、エポキシド樹脂-アミン-付加物、（メタ）アクリレートジオール、部分的に鹸化したポリビニルエステル、ポリウレタンおよびアクリル化ポリウレタン、たとえば特許文献EP-A-0521928号、EP-A-0522420号、EP-A-0522419号、EP-A-0730613号またはDE-A-4437535号に記載のもの、またはポリ尿素である。

#### 【0087】

適切な塗料用添加剤の例は、たとえばRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998、第176頁、"Effektpigmente"、第380および381頁、"Metalloxid-Glimmer-Pigmente"から"Metallpigmente"、第180および181頁、"Eisenblau-Pigmente"から"Eisenoxidschwarz"、第451～453頁"Pigmente"から"Pigmentsvolumenkonzentration"、第563頁、"Thioindigo-Pigmente"および第567頁、"Titandioxid-Pigmente"に記載されている顔料である。これらの添加剤は、本発明による被覆材料をサーフェイサー、ソリッドカラーコートまたは水性ベースコートとして、特に着色および／または効果を与える多層コーティングを製造するために、水性ベースコートとしていわゆるウ

エット・オン・ウェット法（たとえば欧州特許0089497号を参照のこと）の範囲で使用する場合に使用される。

#### 【0088】

その他の適切な塗料用添加剤の例は、有機および無機の固体、熱硬化性反応性希釈剤、低沸点および／または高沸点の有機溶剤（lange Loesemittel）、UV吸収剤、光安定剤、遊離基捕捉剤、熱に不安定なラジカル開始剤、架橋のための触媒、脱気剤、スリップ添加剤、重合抑制剤、消泡剤、乳化剤、湿潤剤、粘着付与剤、レベリング剤、塗膜形成助剤、レオロジー調整剤または難燃剤である。適切な塗料用添加剤のその他の例は、Johan Bielmanによる教科書"Lackadditive", Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998に記載されている。

#### 【0089】

本発明による被覆材料を化学線により硬化させる（デュアル・キュア（Dual Cure））べき場合には、該被覆材料は化学線により硬化可能である添加剤を含有する。化学線は、電磁線、たとえば近赤外線（NIR）、可視光、紫外線またはX線または粒子線、たとえば電子線であってもよい。化学線により硬化可能な適切な添加剤の例は、ドイツ特許DE-C-19709467号から公知である。

#### 【0090】

方法論的に本発明による被覆材料の適用は特殊性を有しておらず、全ての通例の適用方法、たとえば吹き付け、ナイフ塗布、刷毛塗り、流し塗り、浸漬またはロール塗布により行うことができる。有利には吹き付け塗装法、たとえば圧縮空気スプレー、エアレス・スプレー、高速回転、静電塗装（ESTA）を場合によりホットスプレー塗布、たとえばホットエアー・ホットスプレーと組み合わせて適用する。

#### 【0091】

支持体として、その上に存在するコーティングを熱の適用下で硬化させることにより損傷されない全ての塗装すべき表面が考えられる。これはたとえば金属、プラスチック、木材、セラミック、石、テキスタイル、繊維複合材料、皮革、ガラス、ガラス繊維、ガラスウールおよび石綿、鉱物—および樹脂結合建材、たとえば石膏—およびセメント板または屋根瓦、ならびにこれらの材料の複合材料で



ある。従って本発明による被覆材料は、自動車塗装以外の適用にも適切である。この場合、特に家具の塗装およびコイル被覆、コンテナ被覆および電気工学部材の含浸もしくは被覆を含む工業用塗装が考えられる。工業用コーティングの範囲では、個人用もしくは工業用に使用するための実質的に全ての部材、たとえばラジエータ、家庭用器具、金属製の小部品、たとえばネジおよびナット、ホイールキャップ、リム、梱包または電気工学部材、たとえばエンジンコイルまたは変圧器コイルのコーティングのために適切である。

#### 【0092】

導電性支持体の場合、通例かつ公知の方法で電着塗料（E T L）から製造されるプライマーを使用することができる。このためにはアノード電着塗料（A T L）もカソード電着塗料（K T L）も考えられるが、しかし特にK T Lが考えられる。非官能性および／または無極性のプラスチック表面の場合、該表面を被覆する前に公知の方法で前処理、たとえばプラズマ処理もしくは火炎処理を行うか、または水性プライマーを塗布することができる。

#### 【0093】

塗布した本発明による被覆材料の硬化もまた、方法論的な特殊性を有しておらず、通例かつ公知の熱的な方法、たとえば換気炉中での加熱またはI Rランプによる照射によって行い、これはデュアル・キュアの場合には化学線による照射によって補うことができる。この場合、照射源、たとえば405 nmまでの放射窓を開くために場合により鉛によりドープされている水銀高圧ランプまたは水銀低圧ランプ、または電子線源を適用することができる。

#### 【0094】

得られる本発明による被覆、特に本発明による単層もしくは多層の着色および／または効果を与えるコーティングおよびクリアコーティングは容易に製造することができ、かつ優れた光学特性ならびに極めて高い耐薬品性および耐候性を有する。従って本発明による被覆を少なくとも1つ有する本発明による支持体は、特に使用価値が高く、かつ特に使用時間が長く、このことによって製造業者および適用者にとって経済的および技術的に特に魅力的なものとなる。

#### 【0095】

## 実施例

## 例 1

本発明による方法による、本発明による一次分散液および被覆材料の製造

メチルメタクリレート 26 質量%、スチレン 23 質量%、ヒドロキシプロピルメタクリレート 28 質量%、N-ブチルメタクリレート 16 質量%、ステアリルアクリレート 5.0 質量%およびジフェニルエチレン 2.0 質量%からなる溶液 384.9 質量部、t-ブチルペルオキシエチルヘキサノエート 26.9 質量部 (7.0 質量%、モノマーに対する) を添加した。ドデシル硫酸ナトリウム (Henkel社のTexapon<sup>(R)</sup> 1296、0.4 質量%、モノマーに対する) 1593 質量部を含有する脱塩水 586.5 質量部を得られた溶液に添加し、かつウルトラックス (Ultraturrax) を用いて 40 秒間分散させた。得られた一次分散液を 10 分間、放圧均質化することにより、光子相関分光分析 (PCS Malvern Zetasizer 1000) により測定した数平均粒径 150 nm を有する安定したミニエマルジョンが得られた。ミニエマルジョンを適切なスチール製反応器へ移し、かつ 80℃ の一定した重合温度で 15 時間、攪拌下で重合した。その際、油温 (反応器の加熱媒体) と反応混合物の温度との比較に基づいて、発熱は観察されなかった。得られた本発明による一次分散液は固体含有率 27.3 質量% (30 分、130℃)、pH 値 3.1 および数平均粒径 207 nm を有していた。

## 【0096】

本発明による一次分散液を、その湿潤膜厚が 150  $\mu$ m となるように、ボックスナイフでガラスプレート上に塗布した。該膜を換気炉中、145℃ で 30 分間乾燥した後に、満足のいくレベリングを有する表面を有し、透明で光沢のあるクリアコーティングが得られた。

## 【0097】

## 例 2～7

本発明による方法による、本発明による一次分散液 2～7 の製造

第 1 表に概要としてまとめた出発生成物から一次分散液を製造した。例 2～4 において超音波ゾンデ (Dr. Hiltscher, モデル UP 400S) を用いて一次分散液を 5 分間、出力 25% で、およびさらに 20 分間、100% で超音波

処理した。例5～7では一次分散液を例1に記載しているように乳化させた。例2～7の得られたミニエマルションを、1リットルのビュッヒ(Buechi)ガラス圧力容器中で真空を用いて吸引した。引き続き、該容器を5回、1.5バールの圧力での窒素の圧入および再度の排出を交互に行った。窒素の前圧力1.5バールで受け器を内部温度85℃に加熱し、かつ重合の終了まで攪拌下でこの温度に維持した。

【0098】

第1表は例2～7のミニエマルションのために使用した出発生成物の概要、その使用量、ならびに本発明による一次分散液2～4の特性を示している。

【0099】

本発明による一次分散液2～7は、数週間にわたって沈殿せず、かつ被覆材料を製造するためにきわめて好適である。

【0100】

【表2】

第1表： 本発明による一次分散液2～7の製造

例	2	3	4	5	6	7
<u>ミニエマルジョン：</u>						
組成（質量部）：						
乳化剤1（濃度50%） <sup>a)</sup>	1.93	1.99	1.93	1.99	1.99	1.99
乳化剤2（濃度40%） <sup>b)</sup>	2.41	1.99	2.41	1.99	1.99	1.99
水	405.54	228.16	230.76	230.76	230.76	230.76
メチルメタクリレート	-	-	-	26	26	26
n-ブチルメタクリレート	-	-	-	21	21	21
スチレン	96.34	99.62	96.33	20	23.5	22
ヒドロキシプロピルメタクリレート	-	-	-	28	28	28
ジフェニルエチレン	3.66	0.38	3.66	0.5	1.5	3.0
ヘキサデカン	1.93	1.99	1.93	1.93	1.93	1.93
ベンゾイルペルオキシド（濃度75%）	0.31	0.32	0.31	-	-	-
Tert.-ブチルペルオキシエチルヘキサノエート（濃度100%）	-	-	-	5.0	5.0	5.0
モノマー含有率（質量%）	19.78	30.47	30.23	30.23	30.23	30.23
<u>重合：</u>						
重合時間 (h)	8	8	8	8	8	8
重合温度 (°C)	85	85	85	85	85	85

【0101】

【表3】

一次分散液：

粒径 (nm)	214	199	220	-	-	-
pH 値	3.7	4.2	3.8	-	-	-

コポリマー：

数平均分子量

Mn <sup>a)</sup> (ダルトン)	8.224	50.670	7.671	-	-	-
-------------------------	-------	--------	-------	---	---	---

質量平均分子量

Mw <sup>a)</sup> (ダルトン)	24.020	96.370	17.010	-	-	-
-------------------------	--------	--------	--------	---	---	---

多分散性 Mw/Mn

	2.9	3.7	2.8	-	-	-
--	-----	-----	-----	---	---	---

ガラス転移温度

(フォックスによる理論値) (°C)	100	100	100	74.55	74.55	74.55
--------------------	-----	-----	-----	-------	-------	-------

ヒドロキシル価 (mg KOH/g)	-	-	-	109	109	109
--------------------	---	---	---	-----	-----	-----

a) BASF社のLuminten (R) I-R A ;

b) Bayer AG社の乳化剤K 30 ;

c) 内部標準としてポリスチレンを使用してゲル透過クロマトグラフィーにより測定 ;

## 【0102】

総じて、ジフェニルエチレンの存在下ではバッチ式の方法におけるミニエマルジョン重合を問題なく実施できたことが明らかである。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/EP 00/11021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C08F2/22	C09D5/03 C09D133/00 C09D125/02
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7	C08F	C09D B01F
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 401 565 A (PPG INDUSTRIES INC) 12 December 1990 (1990-12-12) page 5, line 4 - line 14 page 6, line 3 - line 4 page 7, line 11 - line 13; claims	1-17
A	DE 196 28 142 A (BASF AG) 15 January 1998 (1998-01-15) page 2, line 24 - line 26 page 2, line 50 - line 60; claims	1-17
A	WO 97 49739 A (PPG INDUSTRIES INC) 31 December 1997 (1997-12-31) page 5, line 4 - line 19 page 5, line 31 - page 6, line 12 page 7, line 1 - line 16; claims	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 February 2001		26/02/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Iraegui Retolaza, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No.

PCT/EP 00/11021

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0401565 A	12-12-1990	AT 117709 T	15-02-1995
		AU 612933 B	18-07-1991
		AU 5479990 A	24-01-1991
		BR 9002495 A	12-11-1991
		CA 2016097 A,C	30-11-1990
		CN 1047685 A	12-12-1990
		DE 69016264 D	09-03-1995
		DE 69016264 T	10-08-1995
		DK 401565 T	27-02-1995
		ES 2070204 T	01-06-1995
		JP 2620058 B	11-06-1997
		JP 8048913 A	20-02-1996
		JP 2634481 B	23-07-1997
		JP 3012461 A	21-01-1991
		KR 9310435 B	25-10-1993
		NZ 233481 A	28-04-1992
		US 5071904 A	10-12-1991
		ZA 9003370 A	29-01-1992
DE 19628142 A	15-01-1998	US 5990221 A	23-11-1999
		AU 2858597 A	22-01-1998
		BR 9703960 A	12-01-1999
		CN 1172812 A	11-02-1998
		EP 0818471 A	14-01-1998
		JP 10060013 A	03-03-1998
NO 9749739 A	31-12-1997	TR 9700630 A	21-01-1998
NO 9749739 A	31-12-1997	US 6046259 A	04-04-2000
		AU 3308297 A	14-01-1998

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 デイヴィッド クリスティー

ドイツ連邦共和国 マンハイム ニーチェ  
シュトラッセ 11

Fターム(参考) 4J011 KA04 KA29 KB08 KB11 KB29